

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-015164

(43)Date of publication of application : 18.01.1990

(51)Int.Cl. C23C 14/16
C23C 16/06
C23C 28/02

(21)Application number : 63-166160

(71)Applicant : RAIMUZU:KK

(22)Date of filing : 04.07.1988

(72)Inventor : HAYASHI TOKIAKI
HIDA SHUJI

(54) COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide superior lightweight characteristic and heat resistance and also to improve oxidation resistance at high temp. by coating the surface on which Pt or Pt-Al phase is formed with a thin-film layer of TiAl-type intermetallic compound.

CONSTITUTION: The surface of a base material composed of Ti or Ti alloy on which Pt or Pt-Al phase is formed by means of the implantation of Pt ions or Pt and Al ions is coated with TiAl-type intermetallic compound. By the above procedure, on exposure to high-temp. oxidizing atmosphere, Al diffused from the resulting thin-film layer is allowed to react with the Pt phase or Pt-Al phase on the base-material surface and fixed in the form of Pt-Al compound, by which the diffusion of Al in the thin-film layer into the base material can be prevented. As a result, sufficient amounts of Al can be incorporated to the thin-film layer and Al₂O₃ contributing as an oxidation protective film can be formed on the surface of the thin-film layer of TiAl-type intermetallic compound in a high-temp. oxidizing atmosphere, by which high-temp. oxidation resistance due to the thin-film layer of intermetallic compound TiAl₃ as well as the superior lightweight characteristic and heat resistance of Ti alloy, etc., can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-15164

⑪ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)1月18日

C 23 C 14/16
18/06
28/028722-4K
8722-4K
6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 複合材料

⑯ 特 願 昭63-166160

⑰ 出 願 昭63(1988)7月4日

⑱ 発 明 者 林 常 昭 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式
会社ライムズ内⑲ 発 明 者 飛 田 修 司 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式
会社ライムズ内

⑳ 出 願 人 株式会社ライムズ 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

複合材料

2. 特許請求の範囲

(1) Pt イオン又はPt とAu の両イオンの注入により表面にPt 相もしくはPt - Au 相が形成されたTi 又はTi 合金からなる基材と、この基材のPt 相もしくはPt - Au 相が形成された表面に被覆されたTi Au 系金属間化合物の薄膜層とを具備したことを特徴とする複合材料。

(2) Ti Au 系金属間化合物の薄膜層は、Si、Sc、Y、Lu、Ce 及びHf から選ばれる1種又は2種以上をイオン注入したものからなることを特徴とする請求項1記載の複合材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、航空機や宇宙関連部品の軽量化材料として有用な複合材料に関するものである。

〔従来の技術及び課題〕

Ti 又はTi 合金は、軽量で比強度が高いため、

航空機や宇宙関連の各種部品として開発されてきたが、最近、高温材料としても注目されている。しかしながら、Ti 又はTi 合金は高温耐酸化性が著しく劣るため、使用温度が制限されるという問題があった。

このようなことから、Ti 又はTi 合金の基材上に高温耐酸化性の優れたTi Au 系金属間化合物の薄膜層を被覆して複合材料とすることが試みられている。しかしながら、かかる複合材料においても高温の酸化性雰囲気に曝すと、Ti Au 系金属間化合物の薄膜層中のAu が基材側へ内方拡散し、次第にAu 濃度の低い薄膜層が形成されるようになり、最後には耐酸化性を有するTi Au 系金属間化合物の薄膜層が消失して耐酸化性処理の効果が消滅してしまうという問題があった。

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、軽量性、耐熱性に優れていると共に、高温下での耐酸化性を改善した複合材料を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

特開平 2-15154(2)

本発明は、P-Iオン又はP-IとA-Iの両イオンの注入により表面にP-I相もしくはP-I-A-I相が形成されたTi又はTi合金からなる基材と、この基材のP-I相もしくはP-I-A-I相が形成された表面に被覆されたTi-A-I系金属間化合物の薄膜層とを具備したことを特徴とする複合材料である。

上記Ti合金としては、例えばTiにAl、V、Mo、Cr、Mn、Feなどの遷移金属、及びこれらの遷移金属と共に含有されるSi、Oからなる組成を挙げることができる。

上記Ti-A-I系金属間化合物としては、Ti₃Al₂、Ti₃Al、Ti₃Al₂等を挙げることができる。特に、Ti-A-I系金属間化合物の薄膜層による高温での耐酸化性はその表面にAl₂O₃保護被膜が形成されることによってなされることから、該Ti-A-I系金属間化合物としてはAl量が多いTi₃Al₂、Ti₃Al₂を用いることが望ましい。こうしたTi-A-I系金属間化合物の薄膜層の基材表面への被覆手段としては、各種のCVD法、

- 3 -

層中のAlの基材側への拡散を防止できる。その結果、Ti-A-I系金属間化合物の薄膜層中に十分な量のAlを含有させることができるため、高温酸化性雰囲気下においてTi-A-I系金属間化合物の薄膜層の表面に酸化保護被膜として形成するAl₂O₃を形成でき、Ti又はTi合金の優れた耐酸化性、耐熱性と共にTi₃Al₂系金属間化合物の薄膜層による高温耐酸化性が効果的に付与された複合材料を得ることができる。また、基材表面へのP-I相もしくはP-I-A-I相の形成を、イオン注入手段により行うことによって基材表面に高純度のP-I相もしくはP-I-A-I相を形成でき、所定な原子数単位でかつ目的とした濃度分布を有するP-I相もしくはP-I-A-I相を精度よく形成できること、P-I-A-I相を形成する際にP-IとA-Iを各々独立的に制御して導入できること、等の利点を有する。更に、Ti-A-I系金属間化合物の薄膜層をイオンミキシング法により基材表面に形成することによって、基材表面でのミキシング作用により薄膜層の基材に対する密着性

- 5 -

又は密着性向上法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法などのPVD法、或いは蒸着とイオン注入とを同時に行なうイオンミキシング法等を採用し得るが、基材表面での密着性を向上させる観点から前記イオンミキシング法が好適である。

また、本発明は上記基材表面にSi、Sc、Y、La、Ce及びHfから選ばれる1種又は2種以上をイオン注入されたTi-A-I系金属間化合物の薄膜層を被覆したことを特徴とする複合材料である。

〔作用〕

本発明によれば、Ti又はTi合金からなる基材におけるP-Iオン又はP-IとA-Iの両イオンの注入によりP-I相もしくはP-I-A-I相が形成された表面にTi-A-I系金属間化合物の薄膜層を被覆することによって、高温酸化性雰囲気下の場合に該薄膜層から拡散されるAlは前記基材表面のP-I相もしくはP-I-A-I相と反応してP-I-A-I化合物として安定化するため、該薄膜層

- 4 -

を向上できる。しかも、基材と薄膜層との間にそれらの組成的傾斜構造を有する中間層を形成できるため、応力緩和を緩和できる。

また、基材表面にSi、Sc、Y、La、Ce及びHfから選ばれる1種又は2種以上をイオン注入されたTi-A-I系金属間化合物の薄膜層を被覆することによって、高温酸化性雰囲気下で該薄膜層表面に形成された耐酸化性保護被膜としてのAl₂O₃層の該薄膜層に対する密着性を前記Si等のイオン注入成分により向上できる。しかも、かかるAl₂O₃層の密着性向上成分はTi-A-I系金属間化合物の薄膜層自体の耐酸化性を阻害させないために該薄膜層に対して微量添加する必要があるが、イオン注入手段を採用することによって該成分を微量かつ正確に薄膜層に導入することが可能となる。

〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例を簡単に説明する。

実施例1

まず、純Tiを加工して20mm×20mm×5mmの板

- 6 -

特開平 2-15164(3)

材を製作した後、この板材の片面を鏡面研磨した。つづいて、この板材を蒸着とイオン注入機能を同一真空内に有する真空チャンバ内に設置した後、質量分離されたA₂イオンを加速電圧80keV、ドーズ量 1×10^{17} /cm²の条件で、P₁イオンを加速電圧160keV、ドーズ量 0.5×10^{17} /cm²の条件で、この板材にイオン注入した。ひきつづき、同一チャンバ内においてTi-A₂(1:1)合金のターゲットにスパッタ電圧3kV、電流密度2.5mA/cm²の条件でA₂イオンを衝突させてTi-A₂合金を板材にスパッタリング蒸着を行ないながら、別のイオン源から電圧100V、電流密度0.3mA/cm²の条件で板材をA₂イオンアシスト加熱を行なって板材のP₁-A₂相が形成された表面に厚さ3μmのTi-A₂合金からなる薄膜層を形成して複合材料を製造した。

真空チャンバから取出した複合材料を肉眼及び光学顕微鏡で観察した。その結果、複合材料表面に形成されたTi-A₂合金薄膜層のクラック、剥離等の欠陥は全く認められなかった。

- 7 -

比較例1

まず、実施例1と同様な純Tiからなる板材の鏡面研磨した片面にP₁めっきを施し、A₂の1120℃でのバック焼成を行ない、更にP₁めっきを施した後、1150℃での加熱処理を施した。つづいて、この板材を蒸着とイオン注入機能を同一真空内に有する真空チャンバ内に設置した後、実施例1と同様な方法によりP₁とA₂が加熱処理された板材表面に厚さ3μmのTi-A₂合金からなる薄膜層を形成して複合材料を製造した。

比較例2

まず、実施例2と同様なTi合金からなる板材の鏡面研磨した片面にP₁めっきを施し、A₂の1120℃でのバック焼成を行ない、更にP₁めっきを施した後、1150℃での加熱処理を施した。つづいて、この板材を蒸着とイオン注入機能を同一真空内に有する真空チャンバ内に設置した後、実施例2と同様な方法により板材のP₁とA₂が加熱処理された表面に厚さ3μmのTi-A₂合金からなる薄膜層を形成して複合材料を製造した。

- 9 -

実施例2

まず、Ti合金(Ti-A₂-V-Ti)を加工して30mm×30mm×5mmの板材を製作した後、この板材の片面を鏡面研磨した。つづいて、この板材を蒸着とイオン注入機能を同一真空内に有する真空チャンバ内に設置した後、質量分離されたP₁イオンを加速電圧160keV、ドーズ量 0.5×10^{17} /cm²の条件で板材にイオン注入した。ひきつづき、同一チャンバ内においてEB蒸着法のトリプルハース方式によりTiを3.8Å/secの蒸着速度で、A₂を5.7Å/secの蒸着速度で、この板材のイオン注入層表面に真空蒸着を行ないながら、パケット型イオン源によりA₂イオンを加速電圧10keV、電流75mAの条件で板材に照射して、厚さ3μmのTi-A₂合金からなる薄膜層を形成して複合材料を製造した。

真空チャンバから取出した複合材料を肉眼及び光学顕微鏡で観察した。その結果、複合材料表面に形成されたTi-A₂合金薄膜層のクラック、剥離等の欠陥は全く認められなかった。

- 8 -

しかして、本実施例1、2及び比較例1、2の複合材料を900℃の高湿酸化雰囲気中に30時間放置して高湿酸化試験を行ない、試験後の各複合材料の外観を調べた。その結果を後掲する第1表に示す。

実施例3

実施例1と同様な方法により純Tiからなる板材の鏡面研磨した片面にA₂イオン及びP₁イオンを注入した後、板材のP₁-A₂相が形成された表面に厚さ3μmのTi-A₂合金からなる薄膜層を形成した。つづいて、Yイオンを加速電圧120keV、電流0.4mA、ドーズ量 5×10^{15} /cm²の条件で薄膜層にイオン注入して複合材料を製造した。

しかして、本実施例3及び前述した実施例1の複合材料を高湿酸化雰囲気下において900℃まで昇温し、この後室温まで下げる急熱急冷操作を10回繰返す高湿酸化試験を行ない、試験後の各複合材料の酸化に伴う変位増及び外観を調べた。その結果を後掲する第2表に示す。

- 10 -

特開平 2-15164(4)

実施例 4

実施例 1 と同様な方法により純 Ti からなる板材の両面研磨した片面に Al イオン及び P イオンを注入した後、板材の P-Al 相が形成された表面に厚さ 3 μm の Ti-Al 合金からなる薄膜層を形成した。つづいて、S イオンを加速電圧 120 keV、電流 0.5 mA、ドーズ量 $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の条件で薄膜層にイオン注入し、更に Co イオンを加速電圧 160 keV、電流 0.1 mA、ドーズ量 $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の条件で薄膜層にイオン注入して複合材料を製造した。

しかし、本実施例 4 及び前述した実施例 1 の複合材料を酸化雰囲気下において 900 °C まで昇温し、この後常温まで下げる急冷急冷操作を 20 回繰返す高温酸化試験を行ない、試験後の各複合材料の酸化に伴う重量増及び外観を調べた。その結果を後述する第 3 表に示す。

以上、後述する第 1 表から第 3 表より明らかなように本実施例 1 ~ 4 の複合材料は、優れた高温耐酸化性を有することがわかる。また、板材上の

- 1 1 -

第 1 表

	試験後の外観
実施例 1 実施例 2	薄膜層全体にクラック、剥離等の欠陥発生が生じない 同 上
比較例 1 比較例 2	P-Al 導入相付近でのクラック発生 同 上

第 2 表

	実施例 3	実施例 1
重量増 (mg/cm ²)	2.0	2.5
外 観	酸化スケール内外でのクラック発生、膜界面での剥離等は認められなかった。	酸化スケール発生、界面で微細なクラック発生、剥離が一部見られた。

- 1 3 -

Ti-Al 金属間化合物からなる薄膜層に Y イオンを注入した実施例 3 の複合材料は、同処理を施さない実施例 1 の複合材料に比べて苛酷な条件下の高温酸化雰囲気においてより優れた耐酸化性を有することがわかる。更に、板材上の Ti-Al 金属間化合物からなる薄膜層に S イオン及び Co イオンを注入した実施例 4 の複合材料は、同処理を施さない実施例 1 の複合材料に比べてより苛酷な条件下の高温酸化雰囲気において一層優れた耐酸化性を有することがわかる。

【発明の効果】

以上前述した如く、本発明によれば経年性、耐熱性に優れていると共に、高温下での耐酸化性が著しく改善され、航空機や宇宙関連の各種部品として極めて有用な複合材料を提供できる。

- 1 2 -

第 3 表

	実施例 4	実施例 1
重量増 (mg/cm ²)	4.1	8.4
外 観	酸化スケール内外でのマイクロクラック、膜界面での剥離等は認められなかった。	酸化スケール内外及び膜界面でのクラック、剥離発生がかなり見られた。

- 1 4 -

平成 2.7.-4 発

手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成 2.2.28 日

昭和 63 年特許願第 166160 号 (特開平
2-15164 号, 平成 2 年 1 月 13 日
発行 公開特許公報 2-152 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (4)

特許庁長官 西田文毅殿

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
C23C 14/16		8723-4K
16/06		8722-4K
28/02		6813-4K

1. 事件の表示

特願昭63-166160号

2. 発明の名称

緩合材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

株式会社 ラ イ ム ズ

4. 代理人

東京都千代田区蔵が関3丁目7番2号

〒100 電話 03(502)3181 (大代表)

(5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書中第 5 頁 7 行目及び同頁 17~18 行目に
おいて「T i A 〇」を「金風関化合物」とあるを
「T i A 〇系金風関化合物」と訂正する。